



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 44 29 982 A 1**

21 Aktenzeichen: P 44 29 982.6
22 Anmeldetag: 24. 8. 94
43 Offenlegungstag: 29. 2. 96

51 Int. Cl.⁶:
C 08 L 51/00

C 08 L 55/02
C 08 L 25/04
C 08 L 33/12
C 08 L 33/18
C 08 L 35/00
C 08 L 31/04
C 08 K 3/22
// (C08L 51/00,55:02,
51:04,51:06)B29C
71/04,B23K 26/00,
B44C 1/22,B29C
45/00

DE 44 29 982 A 1

71 Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

72 Erfinder:
Sarabi, Bahman, Dipl.-Ing. Dr., 47803 Krefeld, DE;
Leitz, Edgar, Dipl.-Chem. Dr., 41541 Dormagen, DE

54 Laserbeschriftbare ABS-Kunststoffe

57 Thermoplastische Formmassen aus
A) 5 bis 90 Gew.-Teilen thermoplastischem Homo-, Co- oder
Terpolymerisat aus wenigstens einem polymerisierten Vinyl-
monomeren ausgewählt aus Styrol, α -Methylstyrol, kernsub-
stituiertem Styrol, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Methy-
acrylnitril, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Malein-
imid, Vinylacetat,
B) 5 bis 90 Gew.-Teilen Pfropfpolymerisat von
B.1) 5 bis 90 Gew.-Teilen Styrol, Methylmethacrylat, Acrylni-
tril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem
Maleinimid, Vinylacetat oder Mischungen daraus auf
B.2) 95 bis 10 Gew.-Teile eines Kautschuks mit einer
Glastemperatur $\leq 10^\circ\text{C}$, die
C) 0,2 bis 2 Gew.-Teile Eisen(II, III)-oxid Fe_3O_4 , bezogen auf
100 Gew.-Teile der Formmasse aus A + B, enthalten.

DE 44 29 982 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 96 508 089/166

4/34

Beschreibung

ABS-Kunststoffe sind thermoplastische Formmassen, die ein günstiges Eigenschaftsprofil (Zähigkeit, Verarbeitbarkeit, Wärmeformbeständigkeit und Oberflächenqualität) besitzen. Sie können z. B. in Kraftfahrzeugen, für Haushaltsgeräte, Spielzeug oder in der Datentechnik verwendet werden. Oberflächen von Formkörpern aus ABS lassen sich nach bekannten Methoden beschriften. Auch eine Beschriftung mit Laser ist möglich, jedoch verbesserungsbedürftig.

Es hat sich nun gezeigt, daß sich Formkörper aus ABS-Kunststoffen besonders gut mit Laser beschriften lassen, wenn sie eine kleine Menge Eisenoxid (Fe_3O_4) enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen aus

A) 5 bis 90 Gew.-Teilen, bevorzugt 10 bis 80 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt 20 bis 75 Gew.-Teilen, thermoplastisches Homo-, Co- oder Terpolymerisat aus wenigstens einem polymerisierten Vinylmonomeren ausgewählt aus Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid, Vinylacetat,

B) 5 bis 90 Gew.-Teilen, bevorzugt 10 bis 80 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt 25 bis 80 Gew.-Teilen Pffropfpolymerisat von

B.1) 5 bis 90 Gew.-Teilen, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teilen, Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierten Styrol, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid, Vinylacetat oder Mischungen daraus auf

B.2) 95 bis 10 Gew.-Teile, vorzugsweise 70 bis 20 Gew.-Teile, eines Kautschuks mit einer Glasstemperatur $\leq 10^\circ\text{C}$ die

C) 0,2 bis 2 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,3 bis 1,2 Gew.-Teile Eisen(II, III)oxid Fe_3O_4 bezogen auf 100 Gew.-Teile der Formmasse aus A + B enthalten.

Die thermoplastischen Formmassen können zusätzlich 0 bis 90 Gew.-Teile Polycarbonat, Polyestercarbonat, Polyester, Polyamid oder Polyphenylenether enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können die üblichen Zusatzstoffe wie Flammenschutzmittel, Stabilisatoren, Entformungsmittel, Pigmente, Gleitmittel, Antistatika, Füllstoffe in den üblichen Mengen enthalten.

Erfindungsgemäß geeignete thermoplastische Polymerisate A) sind solche aus wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Vinyltoluol, Halogenstyrol, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertes Maleinimid.

Die Polymerisate A) sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugte Polymerisate A) sind solche aus Styrol, Methylmethacrylat, Styrol/Acrylnitril-Gemischen, Styrol/Acrylnitril/Methylmethacrylat-Gemischen, Styrol/Methylmethacrylat-Gemischen, Acrylnitril/Methylmethacrylat-Gemischen, α -Methylstyrol/Acrylnitril-Gemischen, Styrol- α -Methylstyrol/Acrylnitril-Gemischen, α -Methylstyrol/Methylmethacrylat/Acrylnitril-Gemischen, Styrol/ α -Methylstyrol/Methylmethacrylat/Acrylnitril-Gemischen, Styrol/Maleinsäureanhydrid-Gemischen, Methylmethacrylat/Maleinsäureanhydrid-Gemischen, Styrol/Methylmethacrylat/Maleinsäureanhydrid-Gemischen.

Die Polymerisate A) sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Sie besitzen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w von 20 000 bis 200 000 bzw. Grenzviskositäten $[\eta]$ von 20 bis 110 ml/g (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C).

Zur Herstellung der Pffropfpolymerisate B) geeignete Kautschuke sind insbesondere Polybutadien, Butadien/Styrol-Copolymerisate, Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisopren, EPM-Kautschuke (Ethylen-/Propylen-Kautschuke), EPDM-Kautschuke (Ethylen/Propylen/Dien-Kautschuke, die als Dien ein nichtkonjugiertes Dien, z. B. Hexadien-1,5 oder Norbornadien in kleinen Mengen enthalten) oder Alkylacrylatkautschuke auf der Basis von $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -Alkylacrylaten, insbesondere Ethyl-, Butyl-, Ethylhexylacrylat.

Diese Alkylacrylatkautschuke können gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-% (bezogen auf Kautschukgewicht) Monomere wie Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol, Methylmethacrylat und/oder Vinylether copolymerisiert enthalten. Diese Alkylacrylatkautschuke können auch kleinere Mengen, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-% (bezogen auf Kautschukgewicht) vernetzend wirkender ethylenisch ungesättigter Monomere einpolymerisiert enthalten. Solche Vernetzer sind z. B. Alkylendioldiacrylate, Polyester-diacrylate, Allylacrylat, und jeweils die entsprechenden Methacrylate, Divinylbenzol, Trivinylbenzol, Triallylcyanurat, Butadien und/oder Isopren. Geeignete Acrylatkautschuke sind auch solche mit Kern/Mantelstruktur, die einen vernetzten Dienkautschuk aus einem oder mehreren konjugierten Dienen, wie Polybutadien, oder ein Copolymerisat eines konjugierten Diens mit einem ethylenisch ungesättigten Monomer, wie Styrol und/oder Acrylnitril, als Kern und ein Alkylacrylat-Polymerisat als Mantel enthalten.

Bevorzugte Kautschuke zur Herstellung der Pffropfpolymerisate B) sind Dien- und Alkylacrylatkautschuke.

Die Kautschuke liegen im Pffropfpolymerisat B) in Form wenigstens partiell vernetzter Teilchen eines mittleren Durchmessers von 0,05 bis 20 μm , bevorzugt von 0,1 bis 2,0 μm und besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,8 μm vor. Mittlerer Durchmesser ist hier immer der mittlere Durchmesser d_{50} , ermittelt durch Ultrazentrifugenzmessung nach W. Scholtan et al., Kolloid-Z. u. Z. Polymere 250 (1972), 782—796.

Die Pffropfpolymerisate B) können durch radikalische Pffropfpolymerisation der eingangs definierten Monomeren B.1) in Gegenwart der zu bepffropfenden Kautschuke B.2) hergestellt werden. Sie sind in der Literatur beschrieben.

Bevorzugte Herstellungsverfahren für die Pffropfpolymerisate B) sind Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation sowie Kombinationen aus diesen Verfahren. Besonders bevorzugte Pffropfpolymeri-

sate B) sind ABS-Polymerisate, d. h. Ppropfpolymerisate von Styrol und Acrylnitril auf Polybutadienkautschuke.
C) ist das ferromagnetische Eisen(II, III)-oxid Fe_3O_4 , bekannt auch als Magnetisenstein oder Magnetit C) wird üblicherweise in Pulverform angewendet.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten die Komponenten A), B) und C), und gegebenenfalls die üblichen Zusatzstoffe wie Flammenschutzmittel, Gleitmittel, Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Antistatika, Füllstoffe. Sie können hergestellt werden, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise simultan oder sukzessive vermischt und danach bei 150°C bis 300°C in gebräuchlichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und/oder schmelzextrudiert.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden, wobei übliche Herstellungsweisen benutzt werden können, insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden.

Eine weitere Form der Verarbeitung der erfindungsgemäßen Formmassen ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher nach bekannten Verfahren hergestellten Platten oder Folien.

Die hergestellten Formkörper eignen sich besonders für die Beschriftung mit Lasern.

Beispiele

Thermoplastisches Polymerisat A

Statistisches Copolymerisat aus 72 Gew.-Teilen Styrol und 28 Gew.-Teilen Acrylnitril mit einem \bar{M}_w von ca. 115 000 und einer Uneinheitlichkeit $\bar{M}_w/\bar{M}_n - 1 \leq 2$.

Pfropfpolymerisat B

1 : 1-Gemisch aus einem Ppropfpolymerisat von 36 Gew.-Teilen Styrol und 14 Gew.-Teilen Acrylnitril auf 50 Gew.-Teile Polybutadien mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 400 nm und einem Ppropfpolymerisat von 36 Gew.-Teilen Styrol und 14 Gew.-Teilen Acrylnitril auf 50 Gew.-Teile Polybutadien mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 100 nm.

Eisenoxid C

C₁: Fe_3O_4 -Pulver

C₂: Fe_2O_3 -Pulver

Die Bestandteile wurden in einem 1,2-l-Innenknetter bei 180°C bis 200°C compoundiert. Als Prüfkörper für die Laserbeschriftung wurden Platten ($60 \times 40 \times 40$ mm) auf einer Spritzgießmaschine bei 240°C hergestellt. Alle Mischungen waren mit 0,5 Gew.-Teilen Ruß bezogen auf die Mischung eingefärbt und enthielten 0,2 Teile Loxiol EP 129 als Gleitmittel.

Die Platten wurden mit einem Nd-YAG-Laser, Wellenlänge 1064 nm, FOBALAS 100 (Hersteller: FOBA Formenbau GmbH, 58507 Lüdenscheid) beschriftet.

Die Qualität wurde visuell beurteilt. In der Tabelle 1 sind die Zusammensetzung der beschrifteten Körper sowie die optische Beurteilung der Beschriftung angegeben.

Die Zahlen sind Gewichtsteile.

Tabelle

Zusammen- setzung	A	B	C1	C2	Gleitmittel*	Ruß	optische Beurteilung
Beispiel 1	70	30	0,5	-	0,2	0,5	+
Beispiel 2	70	30	0,8	-	0,2	0,5	+
Vergleichs- beispiel 1	70	30	-	-	0,2	0,5	-
Vergleichs- beispiel 2	70	30	-	0,5	0,2	0,5	-

* Gleitmittel: Loxiol EP 129 Δ Fettsäuremonoester eines aliphatischen Polyols

Patentanspruch

Thermoplastische Formmassen aus

A) 5 bis 90 Gew.-Teilen thermoplastischem Homo-, Co- oder Terpolymerisat aus wenigstens einem polymerisierten Vinylmonomeren ausgewählt aus Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid, Vinylacetat,

B) 5 bis 90 Gew.-Teilen Pfropfpolymerisat von

B. 1) 5 bis 90 Gew.-Teilen Styrol, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid, Vinylacetat oder Mischungen daraus auf

B.2) 95 bis 10 Gew.-Teile eines Kautschuks mit einer Glasstemperatur $\leq 10^\circ\text{C}$, die

C) 0,2 bis 2 Gew.-Teile Eisen(II, III)-oxid Fe_3O_4 , bezogen auf 100 Gew.-Teile der Formmasse aus A + B, enthalten.